



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 32 27 650.8-44
23. 7. 82
17. 3. 83

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

24.07.81 JP P116250-81

⑦① Anmelder:

Nippon Zeon Co., Ltd., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing.; Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Kubo, Yoichiro, Yokohama, Kanagawa, JP; Oura, Kiyomori,
Kamakura, Kanagawa, JP

DE 3227650 A 1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Hydrierung von konjugierten Dienpolymeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung eines konjugierten Dienpolymeren, bei dem die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des konjugierten Dienpolymeren unter Einsatz eines auf einen Träger aufgetragenen Hydrierungskatalysators hydriert werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Träger ein poröses Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 80 bis 1200 Å und einer spezifischen Oberfläche von nicht mehr als 600 m²/g ist.

(32 27 650)

DE 3227650 A 1

Case G-1073-K164 (Zeon) /HF

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Hydrierung eines konjugierten Dienpolymeren, bei dem man die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des konjugierten Dienpolymeren unter Verwendung eines auf einen Träger aufgebrachten Hydrierungskatalysators hydriert, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger poröses Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 80 bis 1200 Å und einer spezifischen Oberfläche von nicht mehr als 600 m²/g ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Siliciumdioxid einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 100 bis 1000 Å aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Siliciumdioxid eine spezifische Oberfläche von nicht mehr als 500 m²/g aufweist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Siliciumdioxid einen Teilchendurchmesser von 0,01 bis 5 mm besitzt.

NIPPON ZEON CO., LTD.

Tokio / Japan

Verfahren zur Hydrierung von konjugierten Dienpolymeren

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung eines konjugierten Dienpolymeren. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Hydrierung eines konjugierten Dienpolymeren in Gegenwart eines auf einen näher angegebenen Siliciumdioxidträger aufgetragenen Hydrierungskatalysators.

Verschiedene Metalle oder Nichtmetalle sind als Katalysatoren zur Hydrierung bekannt geworden und diejenigen, die im allgemeinen verwendet werden, umfassen Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems, insbesondere Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. In vielen Fällen sind diese Katalysatoren auch auf poröse Träger wie Kohlenstoff, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Diatomeenerde aufgebracht.

Bei der Hydrierung hängen die Hydrierungsaktivitäten dieser auf Träger aufgetragenen Katalysatoren in großem Umfang von der Form der Träger ab. Die Hydrierungsaktivität nimmt ab, wenn der Teilchendurchmesser der Träger groß ist und nimmt zu, wenn er klein ist. Um daher die Aktivität dieser Hydrierungskatalysatoren zu erhöhen, ist es erforderlich, den Durchmesser der Trägerteilchen herabzusetzen. Dies macht es jedoch schwierig, den Katalysator von dem Hydrierungsprodukt nach der Hydrierung abzutrennen. Die Abtrennung wird schwieriger im Fall der Hydrierung von Polymeren, da im Gegensatz zur Hydrierung von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht die Reaktionsmischung eine hohe Viskosität besitzt. Kurz gesagt werden die Hydrie-

rungsaktivität und die Abtrennbarkeit eines auf einen Träger aufgebrachtten Hydrierungskatalysators in großem Ausmaß durch die Gesamtteilchengröße beeinflusst und die erwarteten Effekte derselben sind in zahlreichen Fällen miteinander nicht verträglich. So ist es, wenn beispielsweise Kohlenstoff mit einem kleinen Teilchendurchmesser als Träger verwendet wird, nun allgemeine Praxis, den Träger mit Hilfe einer speziellen Methode zu granulieren, um die Abtrennbarkeit des Katalysators ohne Verschlechterung seiner Hydrierungsaktivität zu verbessern oder um das erhaltene hydrierte Polymere, ohne von diesem den auf den Träger aufgebrachtten Katalysator abzutrennen, zu entnehmen.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines hydrierten konjugierten Dienpolymeren unter Verwendung eines auf einen Träger aufgebrachtten Katalysators zu schaffen, der hohe Aktivität besitzt und einfach aus einer hoch viskosen Lösung, die das hydrierte Polymere nach der Hydrierung enthält, abgetrennt werden kann.

Erfindungsgemäß wird dieses Ziel mit Hilfe eines Verfahrens zur Hydrierung eines konjugierten Dienpolymeren erreicht, das gekennzeichnet ist durch die Verwendung von porösem Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von nicht mehr als $600 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 80 bis 1200 \AA als Träger, um einen Hydrierungskatalysator zu tragen.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Siliciumdioxid ist pulverförmig, granular oder geformtes Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von nicht mehr als $600 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise nicht mehr als $500 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 80 bis 1200 \AA , vorzugsweise 100 bis 1000 \AA . Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als $600 \text{ m}^2/\text{g}$ enthält eine Anzahl an kleinen Poren, die keine Aktivität bei der Hydrierung eines Polymeren zeigen und daher besitzt ein auf ein solches aufgebrachtter Katalysator

eine niedrige Hydrierungsaktivität je Gewichtseinheit des Katalysators. Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von weniger als 80 Å besitzt bei der Hydrierung eines Polymeren mit großem Volumen eine niedrige Hydrierungsaktivität. Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von mehr als 1200 Å besitzt eine zufriedenstellende Hydrierungsaktivität, da aber große Poren in ihm vorliegen, ist dessen Festigkeit vermindert, derart, daß er während der Hydrierung bricht oder die Katalysatortrennung und die Abtrennung des Katalysators schwierig werden. Im Hinblick auf die Hydrierungsaktivität und die Abtrennbarkeit nach der Hydrierung ist Siliciumdioxid mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 5 mm bevorzugt. Ist sein Teilchendurchmesser geringer als 0,01 mm, ist der Katalysator schwierig aus einer Lösung des erhaltenen hydrierten Polymeren abzutrennen. Ist andererseits ein Teilchendurchmesser größer als 5 mm, kann der Katalysator gut abgetrennt werden, jedoch ist seine Aktivität merklich vermindert. Siliciumdioxid mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 bis 2 mm ist besonders bevorzugt. Solange als sich das bei der Erfindung verwendete Siliciumdioxid innerhalb der vorstehend angegebenen Bereiche befindet, unterliegt es keiner weiteren Einschränkung. Es umfaßt beispielsweise Siliciumdioxidgele, die für die Feuchtigkeitsregulierung, die Feuchtigkeitsprüfung, die Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie, Säulenchromatographie und Flüssigkeitschromatographie verwendet werden. Es kann pulverförmig, sphärisch bzw. kugelförmig oder geformt sein.

Bei der Hydrierung von konjugierten Dienpolymeren mit auf Träger aufgebrachten Katalysatoren wurden Diatomeenerde, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid, aktivierter Kohlenstoff etc. bisher als Träger verwendet. Wird Diatomeenerde verwendet, besitzen die Katalysatoren eine sehr geringe Hydrierungsaktivität. Wird Siliciumdioxid-Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid verwendet und wird ein Acrylnitril-Butadiencopolymeres als konjugiertes Dienpolymeres verwendet, wird die Nitrilgruppe des Polymeren reduziert und die Selektivität der Hydrierung reduziert. Bei aktiviertem Kohlenstoff kann eine Hydrierungs-

aktivität erzielt werden, es ist jedoch sehr schwierig, die Katalysatoren durch Filtrieren nach der Reaktion abzutrennen.

Im Gegensatz hierzu können die vorstehenden Probleme unter Verwendung des näher definierten Siliciumdioxids gemäß der Erfindung gelöst werden und man kann einen auf einen Träger aufgebrauchten Katalysator für die Hydrierung von konjugierten Dienpolymeren erhalten, der eine hohe Hydrierungsaktivität, eine hohe Selektivität und eine gute Abtrennbarkeit besitzt.

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Hydrierungskatalysator kann irgendeiner der metallischen oder nichtmetallischen Katalysatoren sein, die eine Befähigung zur Hydrierung besitzen. Spezielle Beispiele für metallische Katalysatoren sind Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt, Cr, Mn, Ti, V, Zr, Mo und W. Spezielle Beispiele für nichtmetallische Katalysatoren sind Te und As. Diese Metalle oder Nichtmetalle können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Ein derartiges Metall oder Nichtmetall kann auf den Siliciumdioxidträger mit Hilfe üblicher Methoden zur Herstellung von auf Trägern aufgebrauchten Katalysatoren abgeschieden werden. Beispielsweise können auf Siliciumdioxid aufgebrauchte Katalysatoren erhalten werden, indem man das Metall oder Nichtmetall als solches auf dem Siliciumdioxidträger abscheidet oder indem man den Siliciumdioxidträger mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Metalls oder Nichtmetalls imprägniert und dann den imprägnierten Siliciumdioxidträger einer reduzierenden Behandlung unterzieht.

Die Menge des auf dem Siliciumdioxidträger abgeschiedenen Katalysators beträgt gewöhnlich 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Träger.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete konjugierte Dienpolymere ist ein Polymeres oder Copolymeres, abgeleitet von 10 bis 100 Gew.-% eines konjugierten Dienmonomeren und 90 bis 0 Gew.-% eines äthylenisch ungesättigten Monomeren. Beispiele

für das konjugierte Dienmonomere sind 1,3-Butadien, 2,3 Dimethylbutadien, Isopren und 1,3-Pentadien. Beispiele für das äthylenisch ungesättigte Monomere umfassen ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril; monovinylidenaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol und Alkylstyrole (z.B. o-, m- und p-Methylstyrol oder -Äthylstyrol); ungesättigte Carbonsäuren oder deren Ester wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Methylacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat und Methylmethacrylat; Vinylpyridin; und Vinylester wie Vinylacetat. Das konjugierte Dienpolymere wird mit Hilfe einer bekannten Methode wie die Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation gebildet. Typische Beispiele für das konjugierte Dienpolymere sind Polybutadien, Polyisopren, Butadienstyrol (Random oder Block)-Copolymere, Acrylnitril-Butadien (Random oder alternierende)-Copolymere. Das Acrylnitril-Butadiencopolymere ist besonders geeignet für die Verwendung bei der Erfindung.

Die Hydrierungsreaktion wird unter Verwendung einer Lösung des durch Lösungspolymerisation erhaltenen Polymeren oder unter Verwendung einer Lösung eines festen Polymeren in einem Lösungsmittel durchgeführt. Die Konzentration des Polymeren in der Lösung beträgt 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%. Es kann jedes Lösungsmittel verwendet werden, das nicht nachteilig den Katalysator beeinflusst und das zu hydrierende Polymere lösen kann. Beispiele umfassen Benzol, Toluol, Xylol, Hexan, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Aceton, Methyläthylketon, Äthylacetat und Cyclohexan.

Die Reaktionstemperatur beträgt 0 bis 300°C, vorzugsweise 20 bis 150°C. Bei einer Temperatur von mehr als 150°C können Nebenreaktionen stattfinden. Beispielsweise wird das Lösungsmittel hydriert oder die äthylenisch ungesättigte Monomereinheit in dem Polymeren (z.B. die Nitrilgruppe von Acrylnitril oder der Benzolring von Styrol) wird hydriert.

Der Wasserstoffdruck beträgt von Atmosphärendruck bis zu 300 kg/cm², vorzugsweise 5 bis 200 kg/cm². Drücke von höher als 300 kg/cm² sind unpraktisch, da die Vorrichtungskosten zunehmen und die Handhabung des Autoklaven mühsam wird.

Nach der Hydrierung wird der auf den Träger aufgebrauchte Katalysator aus der Lösung des hydrierten Polymeren mit Hilfe herkömmlicher Methoden wie die Ausfällung, die Zentrifugaltrennung oder die Filtration abgetrennt. Das hydrierte Polymere wird dann aus der Lösung mit Hilfe üblicher Methoden zur Gewinnung eines Polymeren aus einer Polymerenlösung abgetrennt. Beispielsweise wird diese Abtrennung mit Hilfe einer Wasserdampfausfällungsmethode bewirkt, die das direkte Inkontaktbringen der Polymerenlösung mit Wasserdampf umfaßt, mit Hilfe einer Trommel- oder Walzentrocknermethode, die das Tropfen der Polymerenlösung auf eine erhitzte rotierende Trommel bzw. Walze zur Verdampfung des Lösungsmittels umfaßt oder mit Hilfe einer Methode, die die Zugabe eines Nichtlösungsmittels zu der Polymerenlösung zur Ausfällung des Polymeren umfaßt. Das so aus der Lösung abgetrennte hydrierte Polymere wird dann einer Trocknungsstufe unterzogen, die eine Wasserentfernung, ein Heißlufttrocknen, ein Vakuumtrocknen oder ein Extrusionstrocknen umfaßt, und dann als festes Produkt gewonnen.

Das erhaltene hydrierte konjugierte Dienpolymere kann aufgrund seiner ausgezeichneten Wetterbeständigkeit, Ozonbeständigkeit, thermischen Beständigkeit und Kältebeständigkeit innerhalb eines weiten Anwendungsbereiches eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung eingehender.

Die in diesen Beispielen angegebenen verschiedenen Eigenschaften wurden mit Hilfe der folgenden Methoden gemessen.

Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Siliciumdioxids wurde aus einer Teilchendurchmesserverteilungskurve bestimmt, die auf Basis seiner optischen bzw. Licht- oder Elektronenmikrophotographie erstellt worden war.

Die spezifische Oberfläche des Siliciumdioxids wurde mit Hilfe der BET-Methode aus der Menge der Stickstoffabsorption, gemessen nach der Niedrigtemperatur-Stickstoff-Adsorptionsmethode, berechnet.

Der durchschnittliche Porendurchmesser und das Porenvolumen des Siliciumdioxids wurden unter Verwendung eines Quecksilberporosimeters gemessen.

Der Hydrierungsgrad der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen wurde mit Hilfe einer Jodzahl- bzw. Jodwertmethode bestimmt.

Beispiel 1

Aus einem im Handel erhältlichen Siliciumdioxid ("Silicagel 100", Produkt der Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) mit einer spezifischen Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von $1,0 \text{ ml/g}$ und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 100 \AA wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,15 \text{ mm}$ als Träger herzustellen. Der Siliciumdioxidträger wurde in eine wäßrige PdCl_4 -Lösung eingetaucht und dann mit Formalin-Natriumhydroxid behandelt, um einen Katalysator mit 1 Gew.-% hierauf abgeschiedenem Pd (Katalysator Nr. 1) zu ergeben.

Ein 100 ml Autoklav wurde mit 51 g Aceton und 9 g Acrylnitril-Butadiencopolymerem (abgekürzt als NBR; Menge an gebundenem Acrylnitril, 39,4 Gew.-%, ML_{1+4} , $100^\circ\text{C} = 53$) beschickt. Hier-nach wurden 0,45 g (5 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile Polymeres) an auf Träger aufgebrachtem Katalysator in den Autoklaven eingegeben. Das Innere des Autoklaven wurde durch Stickstoff ausgetauscht und die Reaktion wurde dann bei einem Wasserstoffdruck von 50 kg/cm^2 und bei einer Temperatur von 50°C während 5 Stunden durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 2

Aus einem im Handel erhältlichen Siliciumdioxid (Qualität 952, Produkt der Fuji-Davison Co., Ltd.) mit einer spezifischen Oberfläche von $350 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von $1,7 \text{ ml/g}$ und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 200 \AA wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,15 \text{ \mu m}$ als Träger herzustellen. Man stellte einen Katalysator in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung des erhaltenen Siliciumdioxidträgers her (Katalysator Nr. 2). Das gleiche NBR wie es in Beispiel 1 verwendet wurde, wurde unter Einsatz des erhaltenen Katalysators hydriert.

Eine Lösung von jeweils Polybutadien (abgekürzt als BR; cis-1,4-Gehalt 98 %, $ML_{1+4}, 100^\circ\text{C} = 40$), Polyisopren (abgekürzt als IR; cis-1,4-Gehalt 98 %, $ML_{1+4}, 100^\circ\text{C} = 80$) und Styrolbutadiencopolymerem (abgekürzt als SBR; Styrolgehalt 23,5 Gew.-%, $ML_{1+4}, 100^\circ\text{C} = 50$) in Cyclohexan in einer Konzentration von 10 Gew.-% wurde in den gleichen Autoklaven wie er vorstehend verwendet wurde, eingeführt und bei einem Wasserstoffdruck von 60 kg/cm^2 und bei einer Temperatur von 90°C unter Einsatz von 7 Gewichtsteilen des Katalysators Nr. 2 je 100 Gewichtsteile Polymeres umgesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 3

Aus einem im Handel erhältlichen Siliciumdioxid (Macroporous 500, Produkt von Merck & Co.) mit einer spezifischen Oberfläche von $65 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von $0,92 \text{ ml/g}$ und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 430 \AA wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,15 \text{ \mu m}$ als Träger herzustellen. Ein Katalysator wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung des Siliciumdioxidträgers (Katalysator Nr. 3) hergestellt. Ein Katalysator, der

abgeschieden hierauf Rh anstelle von Pd enthielt, wurde ebenfalls in der gleichen Weise hergestellt (Katalysator Nr. 4). Unter Einsatz dieser Katalysatoren wurde das gleiche NBR wie in Beispiel 1 unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hydriert.

Eine Lösung von jeweils BR, IR und SBR in Cyclohexan mit einer Konzentration von 10 Gew.-% wurde in den gleichen Autoklaven wie vorstehend eingebracht und bei einer Temperatur von 90°C und bei einem Wasserstoffdruck von 60 kg/cm² 3 Stunden unter Einsatz von 7 Gewichtsteilen des Katalysators Nr. 3, je 100 Gewichtsteile des Polymeren umgesetzt.

Beispiel 4

Aus einem im Handel erhältlichen Siliciumdioxid (Macroporous 100, Produkt von Merck & Co.) mit einer spezifischen Oberfläche von 25 m²/g, einem Porenvolumen von 1,30 ml/g und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1100 Å wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,15 mm als Träger herzustellen. Ein Katalysator wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung des erhaltenen Siliciumdioxidträgers (Katalysator Nr. 5) hergestellt. Unter Einsatz dieses Katalysators wurde das gleiche NBR wie in Beispiel 1 in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hydriert.

Eine Lösung von jeweils BR, IR und SBR in Cyclohexan mit einer Konzentration von 10 Gew.-% wurde in den gleichen Autoklaven wie vorstehend verwendet, eingegeben und bei einem Wasserstoffdruck von 60 kg/cm² bei einer Temperatur von 90°C während 3 Stunden unter Einsatz von 7 Gewichtsteilen des Katalysators Nr. 5 je 100 Gewichtsteile des Polymeren umgesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Aus einem im Handel erhältlichen Siliciumdioxid (Silicagel 40, Produkt von Wako Pure Chemical Industries Ltd.) mit einer spezifischen Oberfläche von $650 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von $0,55 \text{ ml/g}$ und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 40 \AA wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,15 \text{ mm}$ als Träger herzustellen. Ein Katalysator wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Einsatz des erhaltenen Siliciumdioxidträgers (Katalysator Nr. 6) hergestellt. Ein Katalysator, der abgeschieden hierauf, Rh anstelle von Pd enthielt, wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Einsatz des vorstehenden Siliciumdioxidträgers hergestellt (Katalysator Nr. 7). Unter Verwendung dieser Katalysatoren wurde das gleiche NBR wie in Beispiel 1 unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hydriert.

Ein jedes von BR, IR und SBR wurde in Gegenwart des Katalysators Nr. 6 unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 hydriert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Aus einem im Handel erhältlichen aktivierten Kohlenstoff (Shirasagi A, Produkt von Takeda Chemical Co., Ltd.; spezifische Oberfläche $1300 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um aktivierten Kohlenstoff mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $0,05 \text{ mm}$ als Träger herzustellen. Unter Verwendung des Kohlenstoffträgers wurde ein Katalysator in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (Katalysator Nr. 8) hergestellt. Unter Einsatz dieses Katalysators wurde das gleiche NBR wie in Beispiel 1 in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hydriert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

Aus einem im Handel erhältlichen Aluminiumoxid (X610R, Produkt von Nikki Chemical Co., Ltd.; spezifische Oberfläche 310 m²/g, Porenvolumen 0,4 ml/g, durchschnittlicher Porendurchmesser 300 Å) wurden unerwünschte Komponenten durch Klassierung entfernt, um Aluminiumoxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,02 mm als Träger herzustellen. Ein Katalysator wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Einsatz dieses Trägers (Katalysator Nr. 9) hergestellt. Unter Verwendung des Katalysators Nr. 9 wurde das gleiche NBR wie in Beispiel 1 in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hydriert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

| Katalysator Nr. | | Bsp. 1 | Bsp. 2 | Bsp. 3 | | Bsp. 4 | VBsp. 1 | | VBsp. 2 | VBsp. 3 | VBsp. 4 |
|--|--|-----------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Träger | Typ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | | Silica- gel 100 | Quali- tät 952 | Macro- porous 500 | Macro- porous 500 | Macro- porous 1008 | Silica- gel 40 | Silica- gel 40 | akti- vierten Kohlen- stoff | Alumini- umoxid K610R | Diato- meen- erde |
| | Spezifische Oberfläche (m ² /g) | 400 | 350 | 65 | 65 | 25 | 650 | 650 | 1300 | 310 | 20 |
| | Porenvolumen (ml/g) | 1.00 | 1.70 | 0.92 | 0.92 | 1.30 | 0.55 | 0.55 | - | 0.40 | - |
| | Durchschnittliche Poren- durchmesser (Å) | 100 | 200 | 430 | 430 | 1100 | 40 | 40 | - | 300 | - |
| Katalytisches Metall | Durchschnittlicher Teilchen- durchmesser (nm) | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.05 | 0.02 | 0.15 |
| | | Pd | Pd | Pd | Rh | Pd | Pd | Rh | Pd | Pd | Pd |
| | Menge des abgeschiedenen Metalls (Gew.-%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Abtrennbarkeit des auf den Träger auf- gebrachten Katalysators durch Filtrieren | | gut | gut | gut | gut | gut | gut | gut | keine | schlecht | gut |

Bsp. = Beispiel; VBsp. = Vergleichsbeispiel

(fortgesetzt)

3227650

T a b e l l e I (Fortsetzung)

| Katalysator Nr. | | Bsp. 1 | Bsp. 2 | Bsp. 3 | Bsp. 4 | Bsp. 1 | Bsp. 2 | Bsp. 3 | Bsp. 4 | Bsp. 1 | Bsp. 2 | Bsp. 3 | Bsp. 4 |
|-------------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Hydrie- rungs- aktivi- tät | NR | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | |
| | Menge des eingesetzten Katalysators (g/100 g Polymeres) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Hydrierungsgrad (Pol-%) | 82.5 | 90.1 | 92.0 | 81.7 | 95.3 | 10.3 | 8.5 | 36.1 | 1.8 | 15.7 | | |
| | Reduktion der Nitrilgruppe | nein | nein | nein | nein | nein | nein | nein | nein | ja | nein | | |
| BR | Menge des eingesetzten Katalysators (g/100 g Polymeres) | - | 7 | 7 | - | 7 | 7 | - | - | - | - | - | - |
| | Hydrierungsgrad (Pol-%) | - | 70.1 | 73.3 | - | 76.5 | 5.2 | - | - | - | - | - | - |
| | Menge des eingesetzten Katalysators (g/100 g Polymeres) | - | 7 | 7 | - | 7 | 7 | - | - | - | - | - | - |
| | Hydrierungsgrad (Pol-%) | - | 38.7 | 41.3 | - | 46.0 | 2.8 | - | - | - | - | - | - |
| SR | Menge des eingesetzten Katalysators (g/100 g Polymeres) | - | 7 | 7 | - | 7 | 7 | - | - | - | - | - | - |
| | Hydrierungsgrad (Pol-%) | - | 45.4 | 49.9 | - | 53.4 | 3.5 | - | - | - | - | - | - |
| | Menge des eingesetzten Katalysators (g/100 g Polymeres) | - | 7 | 7 | - | 7 | 7 | - | - | - | - | - | - |
| | Hydrierungsgrad (Pol-%) | - | 45.4 | 49.9 | - | 53.4 | 3.5 | - | - | - | - | - | - |

Die folgenden Schlüsse können aus den Ergebnissen der Tabelle I gezogen werden.

Die Katalysatoren, die Siliciumdioxid innerhalb des erfindungsgemäß spezifizierten Bereichs als Träger enthalten, zeigen eine hohe Hydrierungsaktivität, insbesondere eine weitaus höhere Hydrierungsaktivität als der aktivierten Kohlenstoff, der allgemein als Träger verwendet wird, enthaltende Katalysator.

Die Katalysatoren, die Siliciumdioxid innerhalb des erfindungsgemäß spezifizierten Bereichs enthalten, können durch Filtrieren nach der Reaktion ohne Einstellen ihrer Konzentration abgetrennt werden. Im Gegensatz hierzu zeigt der Katalysator Nr. 8, der außerhalb des vorstehend spezifizierten Bereichs befindliches Siliciumdioxid als Träger enthält, eine hohe Hydrierungsaktivität, kann jedoch nicht durch Filtrieren abgetrennt werden, da sein Teilchendurchmesser klein ist.

Der Katalysator Nr. 8, der aktivierten Kohlenstoff als Träger enthält, kann nicht durch Filtrieren abgetrennt werden. Selbst wenn die Reaktionsmischung mit dem fünffachen ihrer Menge an Lösungsmittel verdünnt wird, tritt eine Blockierung des Filters auf.

Der Aluminiumoxid als Träger enthaltende Katalysator Nr. 9 besitzt einen durchschnittlichen Porendurchmesser, eine spezifische Oberfläche und einen Teilchendurchmesser innerhalb des erfindungsgemäß spezifizierten Bereichs, weist jedoch eine niedrige Aktivität auf. Zusätzlich zeigte die Infrarotabsorptionsspektroskopie, daß bei Verwendung dieses Katalysators erhaltene hydrierte Polymere eine Absorption bei $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ aufwies, die der Anwesenheit einer Aminogruppe zuzuschreiben war. Dies bedeutet, daß die CN-Gruppe in der Seitenkette des Polymeren teilweise zu -CNH- und CNH_2 -Gruppen hydriert war.

Der Diatomeenerde als Träger enthaltende Katalysator Nr. 10 besitzt eine lediglich sehr niedrige Hydrierungsaktivität.